

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 468 249 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91111175.5**

51 Int. Cl.⁵: **G01N 27/407**

22 Anmeldetag: **05.07.91**

30 Priorität: **11.07.90 DE 4022136**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.01.92 Patentblatt 92/05

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **Battelle-Institut e.V.**
Am Römerhof 35 Postfach 900 160
W-6000 Frankfurt/Main 90(DE)

72 Erfinder: **Chu, Wing Fong, Dr.**
Falkensteiner Strasse 61
W-6000 Frankfurt am Main(DE)
Erfinder: **Erdmann, Hartmut**
Sodener Strasse 10
W-6374 Steinbach/Ts.(DE)
Erfinder: **Leonhard, Volker, Dr.**
A.-Schanz-Strasse 76
W-6000 Frankfurt am Main 50(DE)
Erfinder: **Ilgenstein, Marianne**
Kastanienweg 6
W-6237 Liederbach(DE)

54 Verfahren zur Herstellung eines CO₂-Sensors.

57 Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung eines CO₂-Sensors, der eine in Dickschichttechnik auf ein Substrat aufgebrachte elektrochemische Zelle aufweist. Als sensitive Beschichtung der Arbeitselektrode des Sensors werden als Ausgangsmaterialien NaHCO₃, KHCO₃ und/oder LiHCO₃ verwendet, die beim Sintern zu Na₂CO₃, K₂CO₃ bzw. Li₂CO₃ umgesetzt werden. Dadurch werden reproduzierbare Eigenschaften der sensitiven Beschichtung der Arbeitselektrode erreicht.

EP 0 468 249 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines CO₂-Sensors, der eine in Dickschichttechnik auf ein Substrat aufgebrachte elektrochemische Zelle mit Festkörperionenleitern mit einer Arbeitselektrode, einem Festelektrolyten und einer Gegenelektrode aufweist, wobei die auf das Substrat aufgebrachten Bestandteile zwecks Sinterung der keramischen Bestandteile erwärmt werden.

Zum Stand der Technik wird auch verwiesen auf einen Aufsatz von Maruyama und Mitarbeitern, erschienen in Solid State Ionics 23 (1987), Seiten 107 bis 112. Dort wird ein CO₂-Sensor beschrieben, der aus Festkörperionenleitern besteht, wobei Na₂CO₃, Nasicon und Goldpaste in Tablettenform verwendet werden.

Es hat sich jedoch herausgestellt, daß man für die Arbeitselektrode Na₂CO₃, K₂CO₃ oder Li₂CO₃ in Dickschichttechnik nicht direkt aufdrucken kann, weil diese Substanzen hygroskopisch sind. Bei der Herstellung der Suspension zum Bedrucken wären somit die rheologischen Eigenschaften der Paste oder Suspension nicht reproduzierbar, weil sich deren Viskosität ändern kann.

Ausgehend von einem Verfahren mit den eingangs genannten Merkmalen liegt daher der Erfindung die Aufgabe zugrunde, dieses so zu führen, daß die sensitive Beschichtung der Arbeitselektrode mit reproduzierbaren Eigenschaften hergestellt wird.

Zur Lösung dieser Aufgabe ist die Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß bei der Arbeitselektrode Pt und/oder Au aufgedruckt und mit einer sensitiven Beschichtung versehen werden, für die als Ausgangsmaterial eine Suspension aus NaHCO₃, KHCO₃ und/oder LiHCO₃ verwendet wird, welches Ausgangsmaterial beim Erwärmen zu Na₂CO₃, K₂CO₃ bzw. Li₂CO₃ umgesetzt wird.

Man verwendet somit als Ausgangsmaterial für die sensitive Beschichtung der Arbeitselektrode die angegebenen Materialien, die nicht hygroskopisch sind und die sich daher mit exakt reproduzierbaren Eigenschaften herstellen lassen. Diese werden beim Erhitzen in die genannten und jeweils gewünschten Endprodukte umgewandelt, wobei gleichzeitig entstehende Umwandlungsprodukte verdampfen.

Die Beständigkeit der sensitiven Beschichtung der Arbeitselektrode wird weiterhin erhöht, wenn der Ausgangssuspension für die Arbeitselektrode vor dem Brennen MCO₃ oder A₂CO₃ in Anteilen von bis zu 10 Mol% zugemischt wird, vorzugsweise in Anteilen von 1 bis 8 Mol% mit M = Sr oder Ba und A = Li oder K. Diese Zumischung erhöht gleichzeitig die elektrische Leitfähigkeit der betreffenden Substanzen.

Eine wichtige Ausgestaltung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß bei der Arbeitselektrode Pt oder Au in Linienform, vorzugsweise mä-

anderförmig oder kammförmig, derart aufgedruckt wird, daß sich eine möglichst großflächige Berührung zwischen den drei Phasen Pt bzw. Au, der sensitiven Beschichtung und dem Festelektrolyten ergibt. Die Empfindlichkeit des Sensors ist an dieser Stelle nämlich von den sich hier berührenden drei Phasen (Pt bzw. Au, der sensitiven Beschichtung und dem Festelektrolyten) abhängig und durch die erwähnte Linienform von Pt bzw. Au wird die Berührungsfläche der drei Phasen entsprechend und fühlbar erhöht.

Bezüglich der Umwandlung der Ausgangsprodukte in die Endprodukte beim Erwärmen wird folgendes aufgeführt:

2NaHCO₃ zerfällt beim Erwärmen auf über 65° C in CO₂, H₂O und Na₂CO₃. Oberhalb von etwa 300° C ist die Umwandlung vollständig.

2KHCO₃ zerfällt beim Erhitzen auf etwa 200° C in K₂CO₃, H₂O und CO₂.

LiHCO₃ ist bis ca. 30° C stabil. 2LiHCO₃ zerfällt beim weiteren Erwärmen in Li₂CO₃ und H₂O und CO₂.

Beim Erwärmen ergibt sich also das jeweils gewünschte Endprodukt, und zwar zusammen mit Wasserdampf und CO₂, die gasförmig entweichen.

Bei der Herstellung des Sensors wird auf ein die Sensorkomponenten tragendes Substrat gleichzeitig, vorzugsweise eine Heizschicht mit aufgedruckt, die für die notwendige Betriebstemperatur des Sensors sorgt, und zwar vorzugsweise auf die Unterseite des Substrats, weil dort Platz ist. Diese Maßnahmen sind durch die Zeitschrift "Battelle-Information" in ihren Grundzügen an sich bekannt.

Die Patentansprüche 4 bis 8 charakterisieren bevorzugte Ausführungsformen eines nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Sensors.

Anspruch 4 gibt dabei die grundsätzliche Zusammensetzung seines Festelektrolyten an, abhängig von der jeweils gewählten Zusammensetzung seiner Arbeitselektrode. Der Aufbau nach einer der in Anspruch 4 angegebenen Möglichkeiten bleibt bei allen Ausführungsformen beibehalten.

Die Ansprüche 5 bis 8 kennzeichnen Varianten der Zusammensetzung der Gegenelektrode des Sensors, wobei mit der Ausführungsform nach Anspruch 8 zusätzlich O₂ gemessen werden kann.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert, aus denen sich weitere wichtige Merkmale ergeben. Es zeigt:

Fig. 1 - 4 schematisch vier Ausführungsformen von erfindungsgemäßen CO₂-Sensoren, jeweils in einer teilweise geschnittenen Seitenansicht und

Fig. 5 und 6 Draufsichten auf die Sensoren zur Darstellung der Kammform (Fig. 5) bzw. Mäanderform (Fig. 6) des Pt- bzw. Au-Anteils der

Arbeitselektrode der Sensoren.

In Fig. 1 - 4 wurde zur Vereinfachung für die Arbeitselektrode nur Pt bzw. Au (porös) mit einer Beschichtung aus Na_2CO_3 eingezeichnet und für den Festelektrolyten wurde jeweils nur Nasicon angegeben. Diesbezüglich sind aber alle Kombinationen nach Patentanspruch 4 möglich.

Bezüglich der Gegenelektrode sind bei dem Ausführungsbeispiel nach Fig. 2 alle Kombinationen nach Patentanspruch 5 möglich.

In den Fig. 1, 3 und 4 wurden die jeweils möglichen Kombinationen der Gegenelektrode in diesen Figuren angegeben.

Zur Verdeutlichung wurde unter den Fig. 1 - 4 jeweils der Aufbau der betreffenden elektrochemischen Zelle entsprechend dem Beispiel der betreffenden Figur angegeben, wobei die Phasengrenzen durch senkrechte Striche voneinander getrennt sind.

Es ergibt sich, daß in Fig. 1 und 3 effektiv nur der Partialdruck von CO_2 gemessen wird.

In Fig. 2 wird eine Zellspannung gemessen, die die Konzentration von CO_2 und O_2 zusammen angibt.

In Fig. 4 wird die Konzentration von CO_2 und zusätzlich und unabhängig davon diejenige von O_2 gemessen.

Die Fig. 5 und 6 zeigen die kammartige Form (Fig. 5) von Pt oder Au als Teil der Arbeitselektrode bzw. deren Mäanderform (Fig. 6). Diese Linienformen dienen zur Vergrößerung der Berührungsflächen zwischen den drei Phasen Pt bzw. Au, der sensitiven Beschichtung, z.B. Na_2CO_3 , und dem Festelektrolyt, z.B. Nasicon.

Die Betriebstemperatur des Sensors, die mit Hilfe der Heizschicht erzielt wird, liegt je nach Ausführungsform zwischen etwa 100 und 600 °C.

Der Sensor wird in Dickschichttechnik, d. h. in Siebdrucktechnik hergestellt mit anschließender Erwärmung der aufgetragenen Schichten zwecks Sintern der Keramiken.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines CO_2 -Sensors, der eine in Dickschichttechnik auf ein Substrat aufgetragene elektrochemische Zelle mit Festkörperionenleitern mit einer Arbeitselektrode, einem Festelektrolyten und einer Gegenelektrode aufweist, wobei die auf das Substrat aufgetragenen Bestandteile zwecks Sinterung der keramischen Bestandteile erwärmt werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei der Arbeitselektrode Pt und/oder Au aufgedruckt und mit einer sensitiven Beschichtung versehen werden, für die als Ausgangsmaterial eine Suspension aus NaHCO_3 , KHCO_3 und/oder LiHCO_3 verwendet wird, wel-

ches Ausgangsmaterial beim Erwärmen zu Na_2CO_3 , K_2CO_3 bzw. Li_2CO_3 umgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Ausgangssuspension für die Arbeitselektrode vor dem Brennen MCO_3 oder A_2CO_3 und/oder Pulver, was aus dem Festelektrolyten besteht, in Anteilen von bis zu 10 Mol% zugemischt wird, vorzugsweise in Anteilen von 1 bis 8 Mol%, mit $\text{M} = \text{Sr}$ oder Ba und $\text{A} = \text{Li}$ oder K .
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei der Arbeitselektrode Pt oder Au in Linienform derart aufgedruckt wird, daß sich eine möglichst großflächige Berührung zwischen den drei Phasen Pt bzw. Au, der sensitiven Beschichtung und dem Festelektrolyten ergibt.
4. CO_2 -Sensor, hergestellt nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sein Festelektrolyt aus Nasicon, $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder Tisikon besteht, wenn seine Arbeitselektrode Na_2CO_3 enthält, oder aus Khibinskit, Wadeit oder $\text{K-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ besteht, wenn seine Arbeitselektrode K_2CO_3 enthält, oder aus $\text{Li-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder LiAlF_6 besteht, wenn seine Arbeitselektrode Li_2CO_3 enthält.
5. CO_2 -Sensor nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß seine Gegenelektrode aus Na_xWO_3 , K_xWO_3 oder Li_xWO_3 besteht, wenn seine Arbeitselektrode Na_2CO_3 , K_2CO_3 bzw. Li_2CO_3 enthält.
6. CO_2 -Sensor nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß seine Gegenelektrode aus Pt und/oder Au besteht.
7. CO_2 -Sensor nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß seine Gegenelektrode aus ZrO_2 mit einer Beschichtung aus Pt und/oder Au besteht.
8. CO_2 -Sensor nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß seine Gegenelektrode aus Pt und/oder Au mit einer mittleren Beschichtung aus ZrO_2 und mit einer oberen Beschichtung aus Pt und/oder Au besteht.

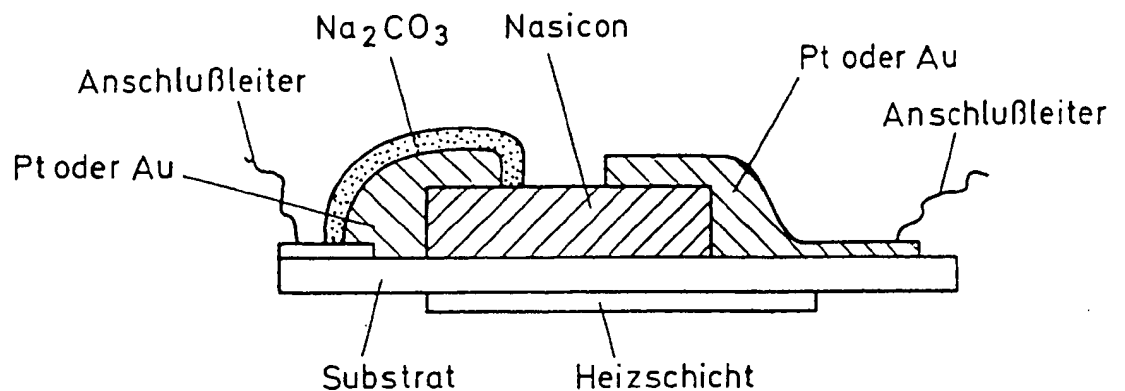


Fig.1

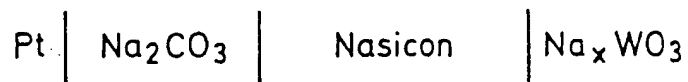
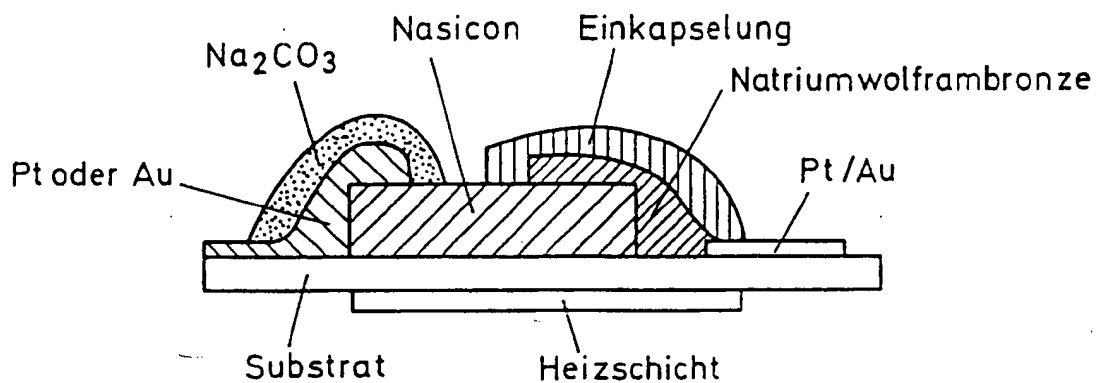


Fig.2

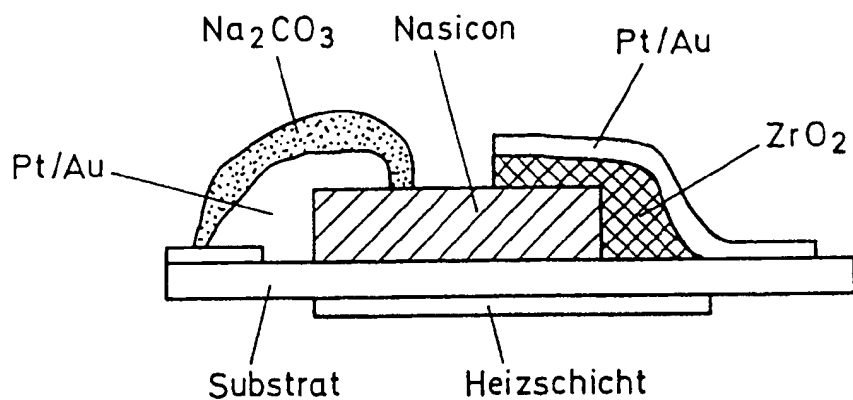


Fig. 3

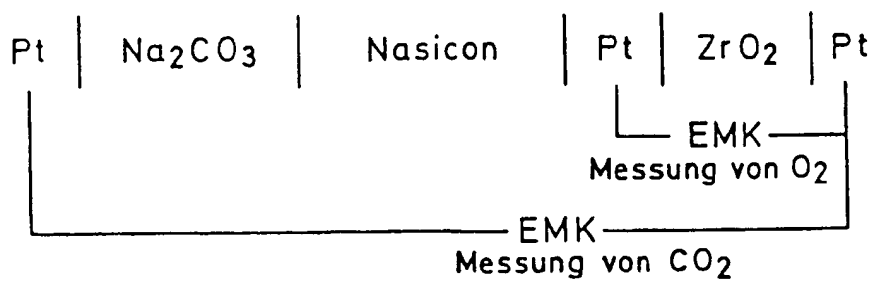
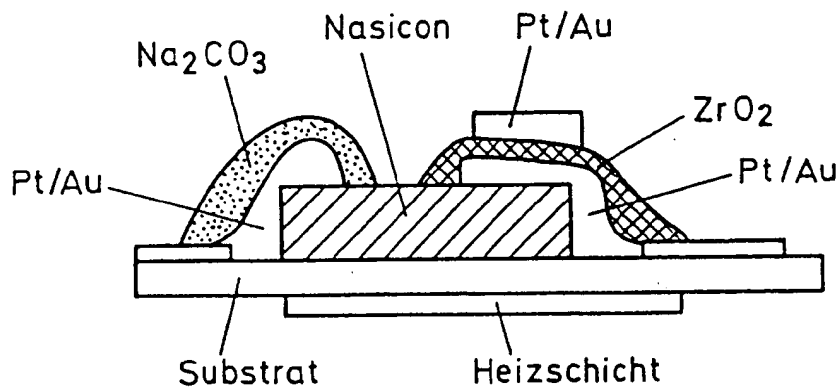


Fig. 4

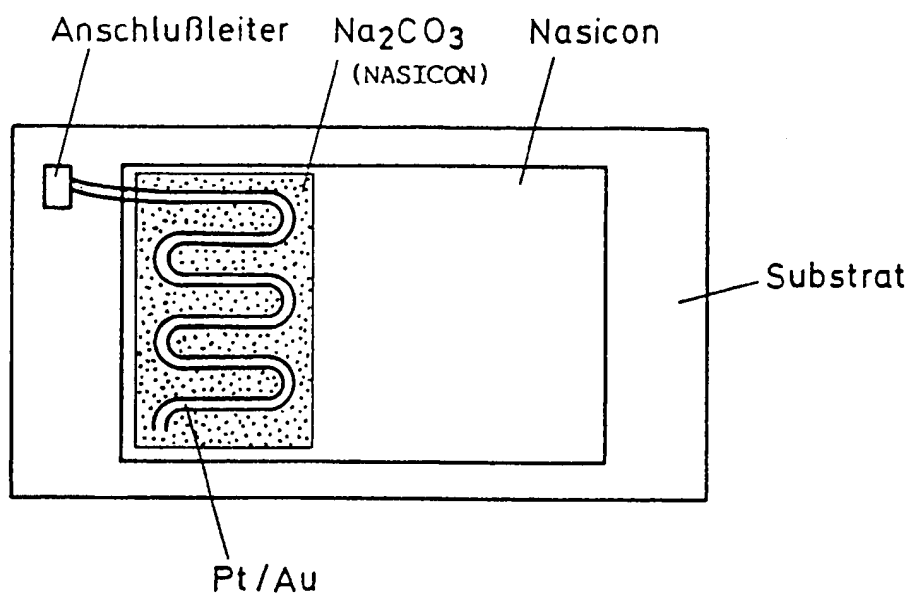


Fig.6

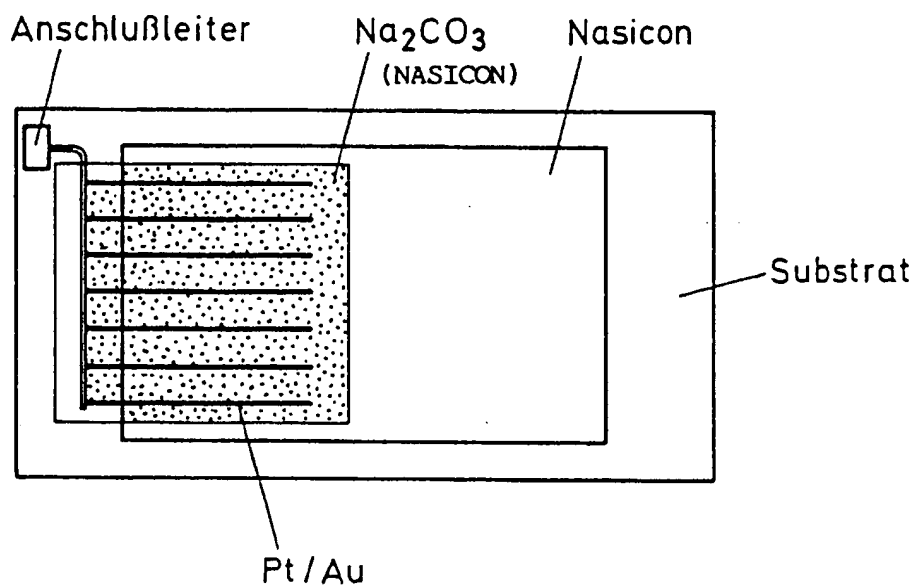


Fig.5



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 11 1175

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A,D	SOLID STATE IONICS Band 23, 1987, Seiten 107-112, Amsterdam, NL; T. MARUYAMA et al.: "Potentiometric gas sensor for carbon dioxide using solid electrolytes" * ganze Schrift * - - - -	1	G 01 N 27/407
A	EP-A-0 182 921 (KABUSHIKI KAISYA ADVANCE KAIHAT-SU KENKYUJO) * Zusammenfassung; Seite 3, Zeile 34 * - - - -	1	
A	SOLID STATE IONICS Band 24, Nr. 4, September 1987, Seiten 281-287, Amsterdam, NL; T. MARUYAMA et al.: "Electromotive force of a CO-CO ₂ sensor in CO-CO ₂ -H ₂ -H ₂ O atmospheres and simultaneous determination of partial pressures of CO and CO ₂ " * ganze Schrift * - - - - -	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			G 01 N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Berlin		30 Oktober 91	BRISON O.P.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			